

ароматики по сравнению с асфальтенами. При дальнейшем увеличении концентрации остатка от 10 до 50 % масс, диаметр пятна износа уменьшается до 0,460 мм, что свидетельствует о дальнейшем улучшении противоизносных свойств смазок. Аналогичная закономерность установлена для изменения диаметра пятна износа смеси легкого и тяжелого газойлей замедленного коксования (соотношении 1:1) в зависимости от концентрации вводимого КО в состав смеси с тем лишь различием, что, по-видимому, за счет более высокой ароматизованности дисперсионной среды – смеси газойлей замедленного коксования полученная экстремальная зависимость более сглажена.

Однако, увеличение содержания крекинг-остатка в смеси с газойлевыми фракциями вторичных процессов в соответствии с требованиями технических условий ограничивается такими показателями качества опытных образцов смазок, как уровень вязкости, плотность, температура застывания, содержание механических примесей и др. Поэтому, в результате проведенных исследований основных физико-химических свойств полученных лабораторных образцов были выбраны оптимальные составы профилактических средств с различной концентрацией остатка. Таким образом, введение определенного количества остатка в состав смазки на базе смеси газойлевых фракций термодеструктивных процессов во всем диапазоне исследуемых концентраций улучшает не только низкотемпературные и вязкостные характеристики получаемых составов профилактических средств, но и их смазывающие (трибологические) свойства.

Литература

1. Кондрашева Н.К. Исследования и разработка профилактической смазки Ниогрин для горнотранспортного оборудования / Н. К. Кондрашева, К. Е. Станкевич, С. В. Попова // Перспективы развития химической обработки горных ископаемых: Материалы конференции. – СПб, 2006. – С. 49.
2. Кондрашева Н.К. Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок / Н.К.Кондрашева, Д.О. Кондрашев, С.В. Попова, К.Е. Станкевич, С.Д. Хасан Аль-Резк, Валид Насиф // «Нефтегазовое дело». – 2007. – №4. – С. 20.
3. Мархасин И.Л. Физико химическая механика нефтяного пласта. – М.: Недра, 1977. – – 215 с.
4. Ольков П. Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов: Автореферат. Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (05.17.07). – Уфа, 1988. – 17 с.
5. Kondrasheva N.K. Refinery byproducts in dust suppression and the prevention of rock adhesion and freezing at mines/N.K. Kondrasheva, O.V. Zyrianova, E.V. Kireeva, A.S. Ivkin// Coke and Chemistry. – 2016. – №59 (9). – P. 338 – 344.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА

Д. С. Корнеев

Научный руководитель д.х.н., профессор А. К. Головки

Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,
г. Томск, Россия

На сегодняшний день запасы легких нефтей в мире сокращаются, в связи с чем в качестве дополнительного источника углеводородов в добычу и переработку вовлекается нетрадиционное сырье – тяжелые и битуминозные нефти [1]. Переход нефтяной промышленности на тяжелое углеводородное сырье диктует необходимость создания эффективных технологий его переработки, в связи с чем в данной области широко ведутся научные исследования [4].

Основой подобных разработок должно являться детальное изучение химической природы смолисто-асфальтеновых компонентов, которые создают серьезные проблемы при переработке тяжелых нефтей [1]. Особое место в изучении структурной организации молекул асфальтенов занимает термический анализ, использующийся, как эффективный способ разложения молекул асфальтенов на фрагменты с последующим их анализом [5].

Исследования асфальтеновых веществ термическими методами позволили установить, что структурными фрагментами молекул асфальтенов являются как насыщенные и ароматические углеводороды, так и гетероорганические соединения [3].

Несмотря на это остаются открытыми вопросы, связанные не только с установлением качественного и количественного состава асфальтеновых молекул, но и с методическими подходами к получению экспериментальных данных, которые станут основой для объяснения химической природы асфальтенов.

Целью данной работы является исследование структурных изменений молекул нефтяных асфальтенов в процессе их ступенчатого термолиза.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены, выделенные из тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$), высоковязкой ($\nu_{50} > 31 \text{ мм}^2/\text{с}$), высокосернистой ($S = 2,0 \text{ \% мас.}$) нефти Усинского месторождения. Средняя молекула асфальтенов имеет молекулярную массу $1600 \pm 30 \text{ а.е.м.}$ и представляет собой 2 полициклических ядра, характеризующихся практически равным содержанием углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика средней молекулы асфальтенов нефти Усинского месторождения

Молекулярная масса, а.е.м.	та, ед.	Распределение атомов углерода, % отн.			Элементный состав, % мас.				
		fa	fn	fp	C	H	N	S	O
1600 ± 30	2,1	44,6	45,4	10,0	84,8	7,5	1,6	3,3	2,8

fa, fn, fp – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и алифатических фрагментах соответственно
та – число структурных блоков усредненной молекулы асфальтенов

Ступенчатый термоллиз проводился с использованием одной навески асфальтенов последовательно при температурах 120, 230, 370 °С до полного удаления образующихся продуктов из реакционной зоны на каждой ступени термоллиза. Температурный режим термоллиза выбран на основании данных дифференциального термического анализа, который показал, что при 120, 230, 370 °С наблюдается скачкообразное изменение теплового эффекта, свидетельствующее об интенсивном термическом разложении образца. Термоллиз проводился в кварцевом реакторе в виде трубки, в которую помещался кварцевый тигель с навеской асфальтенов (3 г). Реактор закреплялся в печи в горизонтальном положении, после чего в системе создавался проточный режим путем подачи азота на вход в реактор. Избыточное давление в реакторе не создавалось. На выходе из реактора устанавливался холодильник-конденсатор и емкость для улавливания и сбора жидких продуктов термоллиза (смолы + масла). Остаточные асфальтены выгружались из тигля и в аппарате Сокслета очищались н-гексаном от жидких нелетучих на данной ступени термоллиза продуктов. Далее очищенные асфальтены вымывались хлороформом и сушились до постоянного веса. Оставшийся в аппарате Сокслета твердый нерастворимый остаток определялся как коксоподобный продукт уплотнения. Масса газообразных продуктов термоллиза рассчитывалась как разность массы навески исходных асфальтенов и суммы жидких, твердых продуктов, в т.ч. остаточных асфальтенов.

Для исследования изменения структурных особенностей асфальтенов в процессе ступенчатого термоллиза использовался структурно-групповой анализ [2], который основан на данных об элементном составе, молекулярной массе образца и спектроскопии ЯМР ^1H и позволяет описать структурные характеристики усредненной молекулы асфальтенов. Элементный состав асфальтенов определялся на анализаторе CHNS Vario EL Cube. Молекулярные массы измерялись криоскопическим методом в нафталине на приборе «Крион». Спектры ЯМР ^1H регистрировались с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – CDCl_3 , внутренний стандарт – $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) при 1 %-ной концентрации веществ.

Ступенчатый термоллиз асфальтенов в проточном режиме способствует минимизации протекания вторичных реакций между образующимися продуктами, а также учету термодинамических различий в энергиях связей молекул асфальтенов. Такой подход позволит получить более точную информацию о химической природе и структурной организации высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти.

По данным материального баланса ступенчатого термоллиза видно, что с увеличением температуры термоллиза увеличивается степень конверсии асфальтенов, которая достигает 100 % при 370 °С (табл. 2). Термоллиз при температуре 120 °С сопровождается выделением, главным образом, жидких продуктов, содержание которых составляет 6,7 % мас. при практически полном отсутствии газа и «кокса». Это свидетельствует о разрушении сольватной оболочки и незначительной деструкции наиболее лабильных гетероатомных связей молекул асфальтенов. Очевидно, что уже при 230 °С в значительной степени протекают реакции деструкции и уплотнения, в результате которых образуется 8,6 % мас. газообразных и 5,0 % мас. коксоподобных продуктов. Следует отметить, что при 370 °С реакции уплотнения преобладают над реакциями распада молекул асфальтенов, в результате чего выход «кокса» составил 38,5 % мас. Анализ структурно-группового состава исходных асфальтенов и данных содержании продуктов термоллиза показал, что существует некоторое соответствие между общим выходом газа и fp (12,7 ~ 10,0), общим выходом жидких продуктов и fn (43,8 ~ 45,4), а также общим выходом «кокса» и fa (43,5 ~ 44,6). Таким образом, можно предположить, что ароматические фрагменты посредством реакций конденсации преобразовались в продукты уплотнения, нафтеновые фрагменты превратились в жидкие продукты термоллиза, тогда как алифатическая составляющая асфальтеновых молекул трансформировалась в газ.

Таблица 2

Материальный баланс ступенчатого термоллиза асфальтенов

Температура термоллиза, °С	Содержание продуктов термоллиза, % мас.			
	газ	смолы + масла	«кокс»	асфальтены
120	0,2	6,7	0,0	93,1
230	8,6	19,6	5,0	59,9
370	3,9	17,5	38,5	0,0
Общий выход	12,7	43,8	43,5	0,0

Структурно-групповой анализ исходных асфальтенов (A0), а также асфальтенов после термоллиза при 120 °С (A120) и 230 °С (A230) показал, что в процессе ступенчатого термоллиза усредненная молекула асфальтенов

укрупняется и претерпевает структурные изменения, имеющие нелинейный характер (табл. 3). Так, молекулярная масса средней молекулы асфальтенов А120 увеличилась на 360 а.е.м., а число структурных блоков увеличилось в 2 раза (4,0). При этом доля атомов углерода А120 в ароматических и алкильных фрагментах снизилась на ~3 % и ~5 % соответственно. Возможно это связано с тем, что при разрушении сольватной оболочки (с учетом деструкции наиболее слабых связей), входящие в ее состав ароматические и парафиновые соединения частично встроились в структуру асфальтеновых молекул, несмотря на то, что основная их часть была удалена из реакционной зоны.

Таблица 3

Изменение структурно-групповых характеристик асфальтенов в процессе термолитиза

Образец	Молекулярная масса, а.е.м.	Число структурных блоков (ma), ед.	Распределение атомов углерода, % отн.		
			fa	fn	fp
A0	1600 ± 30	2,1	44,6	45,4	10,0
A120	1960 ± 30	4,0	41,4	53,9	4,7
A230	1980 ± 30	4,4	47,9	49,0	3,1

Асфальтены А230 подверглись незначительному увеличению молекулярной массы и числа структурных блоков средней молекулы: на 20 а.е.м. и 0,4 ед. соответственно. Однако, за счет реакций распада нафтеновых структур и алкильных цепей значения fn и fp снизились суммарно на 6,5 %, в связи с чем усредненная молекула асфальтенов А230 представляет собой более конденсированную нафтоароматическую систему с коротким алкильным обрамлением. В продуктах термолитиза при 370 °С асфальтенов не обнаружено. Степень их конверсии при данной температуре составила 100 %.

Литература

1. Ancheyta H. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum.: CRC. Taylor & Francis Group. – 2013. – 524 p.
2. Golovko A.K., Kamyatov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan–Pechora petroliferous basin // Russian Geology and Geophysics. – 2012. – Т. 53. – №12. – P. 1374-1381.
3. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions // Petroleum Chemistry. – 2014. – V. 54. – №1. – P. 42-47.
4. Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Vinogradova N.Y. Technology of Synthetic Oil Production from Heavy Oil Stock and Solid Fuels // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2015. – V. 51. – №4. – P. 422-429.
5. Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R. Characterization of Asphaltene Building Blocks by Cracking under Favorable Hydrogenation Conditions // Energy Fuels. – 2013. – V. 27. – P. 1817-1829.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ РЕНИЕМ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ZSM-5

О.Д. Кошкина^{1,2}, Л.М. Величина², Л.П. Госсен¹

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.М. Величина²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Рений, наряду с никелем, ванадием, железом и платиной, относится к переходным металлам с не полностью занятой d-оболочкой, благодаря чему таким металлам характерны каталитические свойства. Рений в соединениях проявляет степень окисления от -1 до +7, образуя при этом различные по составу и свойствам вещества. Семивалентные соединения рения являются самыми устойчивыми из них. Металлический рений, а также многие его сплавы и соединения (окислы, сульфиды, перренаты) являются катализаторами различных процессов: окисления аммиака и метана, превращения этилена в этан, получения альдегидов и кетонов из спиртов, крекинга нефти. Являясь активным дегидрирующим агентом, рений ускоряет реакции отрыва и переноса протона в молекулах углеводородного сырья, что активно используется для применения его в катализаторах нефтепереработки. Добавление рения к платиносодержащим катализаторам увеличивает их срок службы за счёт того, что рений не реагирует с газами и коксом, образующимися в результате реакции при высоких температурах, в то время как платиновый катализатор быстро закоксуется. Применение платино-рениевых катализаторов в промышленности позволило увеличить производительность установок нефтепереработки, повысить выход фракций бензина, снизить затраты на катализаторы путем замены большей части платины рением [1-3].

Целью настоящей работы было изучение влияния рения на каталитические свойства цеолита ZSM-5 в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти.